

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C5/27, 2/70, 15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C5/27, 2/70, 15/02-15/113

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-346939 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 December, 1992 (02.12.92), (Family: none)	1-8
A	JP 50-41821 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 16 April, 1975 (16.04.75), (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2003 (09.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-346939

(43)Date of publication of application : 02.12.1992

(51)Int.Cl. C07C 15/02
B01J 29/08
C07C 2/06
C07C 6/12
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-120004

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1991

(72)Inventor : KINOSHITA JIRO
SAWA TOSHIKI

(54) PRODUCTION OF ALKYL AROMATIC COMPOUND**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an alkyl aromatic compound in high reaction selectivity extremely industrially and advantageously by reducing an amount of catalyst used based on the formed alkyl aromatic compound.

CONSTITUTION: An aromatic compound is alkylated with 2-4C olefin in the presence of a Friedel Crafts catalyst such as AlCl₃, SbCl₃, FeCl₃, TeCl₂, SnCl₄, TiCl₄, BiCl₃, ZnCl₂ or BF₄ to give a polyalkyl aromatic compound. Then this compound is transalkylated with an aromatic compound in the presence of a solid acid catalyst such as silica.alumina, alumina.boria, silica. boria, silica.magnesia, cation exchange resin, acid clay, clarite, bentonite, kaolin, montmorillonite, zeolite, alumina, chromium oxide, attapulgite or heteropolyacid and the alkyl aromatic compound is recovered to give the compound industrially and advantageously.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



特 許 願

昭和48年 8 月16 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 α -キシレンの異性化法
2. 発明者
住 所 新潟市附舟町1の4248
氏 名 鈴木 隆
(ほか 1名)

3. 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
名 称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 有 澤 忠 一

4. 代 理 人
住 所 東京都保谷市泉町三丁目3番6号
電話 (0424) 22-2498番、郵便番号188
氏 名 (6679) 井理士 大 坪 昌 治
(ほか 1名)

5. 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1 通
(2) 願書副本 1 通
(3) 委任状 1 通

明 細 書

1. 発明の名称

α -キシレンの異性化法

2. 特許請求の範囲

HF-BF₃を触媒とし、キシレンを異性化して、平衡組成混合物を製造するにあたり、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキササン、デカリン、インダン、およびテトラヒドロシクロペンタジエンから成る群より選ばれた化合物を不均化抑制剤として添加することを特徴とするキシレンの異性化法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はキシレンの異性化法に関する。詳しくはHF-BF₃を触媒としてキシレンを異性化するに当り、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキササン、デカリン、インダンおよびテトラヒドロシクロペンタジエンから成る群より選ばれた化合物を不均化抑制剤として添加することを特徴とするキシレンの異性化法に関するものである。キシレンの3種の異性体はそれぞれ重要な芳香族

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-41821

④ 公開日 昭50.(1975) 4. 16

② 特願昭 48-92293

② 出願日 昭48.(1973) 8. 16

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6430 43

7180 43

⑤ 日本分類

16 C1

16 C14

⑥ Int. Cl²

C07C 5/28

C07C 15/08

原料として大きな需要を持つものであるが、3種の異性体の中でp-キシレンは他の異性体に比して特に大きな需要を有しており、m-およびo-キシレンをp-キシレンに異性化することを要請されることが多い。従来キシレンを異性化する方法としては水素雰囲気での白金-アルミナまたはシリカ-アルミナの固体触媒による方法およびHF-BF₃の液状触媒による方法が知られている。なかでも後者は低温で反応を進めうることおよび芳香環収率が高い点が前者に比較しての特徴といわれている。然るにHF-BF₃触媒によるキシレンの異性化法にも異性化において併発する不均化反応の問題がある。キシレンの不均化は異性化と同じ触媒によつて進行するものであつて理論上2分子のキシレン間にメチル基の授受が行なわれて1分子のトルエンおよび1分子のトリメチルベンゼンが生成し、キシレンを消耗することになり好ましくない副反応である。o-キシレンを、またはm-キシレンおよびo-キシレンの混合物を異性化する際にはm-キシレンだけを異性化するより

も反応時間を要し、不均化量が増大する傾向があつて不均化を抑制することが特に重要である。従来 HF-BF₃ 触媒によるキシレンの異性化において、不均化を抑制する方法として異性化させるべきキシレンを大量に希釈する方法が知られている。九たとえば特公昭 47-19256 においては“C₆~C₇ の脂肪族および芳香族炭化水素および／またはトリメチルベンゼン”を“キシレン 1 モルに対して 0.3~3 モルの範囲”で用いることが示されている。また USP 2,527,825 ではトルエンを希釈剤として、仕込み原料に対して 50vol % を用いることを提案している。これらはいずれも異性化時の不均化が単純なキシレンの 2 分子反応によることから希釈剤による希釈効果を期待してのことである。しかしこれらの方法は異性化原料を大量に希釈するため異性化反応器の効率が低下する上、不均化を十分抑制することが困難であつて、実用上に問題を残していた。本発明者らは先に HF-BF₃ を触媒とするメチルベンゼン類の不均化が、特殊な構造を有する少量の

炭化水素の添加により、きわめて促進されることを明らかにした (USP 3,652,700)。ここで教示されることは慢然と脂肪族炭化水素を加えても、炭化水素の種類によつては不均化量が増大し得るということである。その後本発明者らは HF-BF₃ を触媒とするキシレンの異性化時での不均化について検討を続けた結果、n-ヘキサンや n-ヘプタンで希釈したキシレンの異性化では希釈剤を用いない場合よりも副生不均化量が増大することを知つた。この現象はキシレンの異性化条件下では脂肪族炭化水素自身が異性化および分解を起し、むしろ不均化を促進する物質に変る結果として説明される。さらに検討したところ、HF-BF₃ 触媒によるキシレンの異性化において、5 および 6 員環の環状炭化水素のうちの限られた炭化水素を少量添加することにより、不均化が抑制されることを発見した。すなわち HF-BF₃ を触媒としてキシレンを異性化する際、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリン、インデンおよびテトラヒドロジシクロペンタジエンから成る群

より選ばれた化合物を添加することにより不均化を抑制し得ることを見出し本発明を完成した。本発明によれば異性化時に副生する不均化量はきわめて少なく、副反応によるキシレンの損失を可及的少量に減少せしめることができるとともに、その抑制効果が大きく、少量の添加で十分であるので異性化反応器の容積効率を高水準に維持できる。

本発明における前記不均化抑制剤は一般には次の製法により合成される。メチルシクロペンタンはナフサから分離されるか、またはシクロヘキサンの異性化で製造しうる。メチルシクロヘキサンはトルエンを水素添加して合成される。テトラリンはナフタリンを還元して容易に合成し得る。インデンは石油留分から得られるインデンの水素添加によつて合成し得る。またテトラヒドロジシクロペンタジエンはシクロペンタジエンの熱二量化で得られるダイマーを還元して得られる。

本発明における不均化抑制剤は 1 種または 2 種以上を混合して用いられる。いずれの不均化抑制剤

も不飽和結合を持つ不純物を含有することは特に好ましくなく、純度の高いものが望ましい。これらの不均化抑制剤のほか他種の炭化水素が混在している場合には抑制効果が不十分となることもある。

本発明における不均化抑制剤使用量の異性化原料キシレンに対するモル比は 0.005~0.10、好ましくは 0.01~0.05 である。添加された不均化抑制剤の一部は異性化の過程において、高沸分に転化されるが、大部分は異性化混合物から分離され異性化工程へ再循環される。

本発明方法を実施する場合の HF-BF₃ 触媒添加量は次の範囲が好ましい。BF₃ は仕込み原料キシレンに対するモル比 0.05~0.20、好ましくは 0.10~0.50 である。HF は仕込み原料キシレンに対するモル比 0.5~1.00、好ましくは 1.0~5.0 である。

本発明を実施する原料としては、m-キシレンおよび o-キシレンの一種または混合物が用いられるが、場合によつては熱力学的平衡割合以下の p-

キシレンを含む。-および m-キシレンの混合物も用いることができる。

異性化原料としてのキシレンは少量のベンゼンおよびトルエンを例外として他種の炭化水素を含有することは好ましくなく、他種の炭化水素を含む場合には本発明方法の効果を充分発揮できないこともある。

本発明方法を実施する温度は50～150℃、好ましくは80～120℃であつて、反応圧力は最適条件において10～50 kg/cm²ゲージである。これらの反応条件下、異性化混合物は炭化水素相およびHF相の不均一な二液相を形成するので反応を円滑に進行せしめるために適当な攪拌が必要である。

以上の条件において、反応時間5～30分のうちに仕込み原料は平衡混合物組成へ異性化される。典型的な条件において、平衡組成の割合は p-キシレン：m-キシレン：o-キシレン＝26：50：24である。

本発明方法は回分式または連続式にて実施される。

本発明方法で異性化した混合物は公知の方法によつて、それぞれの異性体に分離される。

次に本発明の方法を実施例を挙げて具体的に説明するが、各実施例における分析はガスクロマトグラフィーで行ない、得られたガスクロマトグラムのピーク面積を補正して重量百分率を求めた。トルエンとトリメチルベンゼンの重量百分率を加えて不均化率とした。

実施例 I

インダン0.06モル、o-キシレン2.00モルを攪拌機付きオートクレーブに仕込み、無水フッ化水素2.80モルを冷却下に加える。急激に攪拌しつつ80℃まで昇温したのちBF₃ 0.261モルを添加して、ついで若干加熱してオートクレーブ内温を100℃に制御する。BF₃を添加してから20分後オートクレーブ内容物を氷水中に全量抜き出し、水相(HF及びBF₃が水相に来る)を分離除去し、炭化水素相を水洗乾燥後分析する。その結果、o-キシレンの転化率は72.5%でありそのときの不均化率は2.8%であつた。

実施例 II 異性化原料としてo-キシレンとm-

キシレンの混合物(50：50)を用い実施例 I とまったく同じ操作を行なつた。その結果キシレン組成割合 p-キシレン：m-キシレン：o-キシレン＝211：57.6：213の混合物が得られ、不均化率は1.3%であつた。

比較例 I インダンを添加せず、他は実施例 I と全く同じ条件で異性化を行なつた。その結果、o-キシレンの転化率は76.4%であつたが不均化率は7.5%であつた。

比較例 II m-ヘプタン0.60モルとo-キシレン2.00モルをオートクレーブに仕込み、実施例 I と同量のHFおよびBF₃を加え実施例 I と同じ反応条件で異性化させた。その結果、o-キシレンの転化率は78.5%であつて不均化率は19.1%であつた。

実施例 III～VI、比較例 III～VII

o-キシレン2.00モル、不均化抑制剤0.02モル、HF 2.80モル、BF₃ 0.260モルを用いて実施例 I と同じ操作によつてo-キシレンを100℃、30分間異性化せしめた。第一表に不均化抑制剤、異性化生成物組成および不均化率を記す。

表 I

不均化抑制剤	実施例 III	IV	V	VI	比較例 III	IV	V	不均化率 (%)
トルエン	2.0	1.6	1.3	1.1	2.0	2.0	4.4	2.8
p-キシレン	20.4	16.8	17.6	18.2	17.8	17.5	13.8	18.0
m-キシレン	53.4	58.9	59.3	58.2	58.1	60.3	56.6	54.1
o-キシレン	21.4	20.0	20.2	20.9	19.9	21.2	20.0	19.5
トリメチルベンゼン	2.6	1.7	1.6	1.2	2.2	6.0	5.2	5.9
o-キシレン 転化率 (%)	78.6	80.0	78.8	79.7	80.1	78.8	80.0	80.3
不均化率 (%)	4.8	3.3	2.9	2.3	4.2	11.0	9.6	10.9

特許出願人 三井物産株式会社
代理人 大塚 昌雄 他 (ほか1名)

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 新潟市水道町2
氏 名 内 藤 進

(2) 代理人

住 所 東京都世田谷区宮坂一丁目28番13号
氏 名 (7078) 弁理士 横 田 晋

手 続 補 正 書

特開 昭50-418214

昭和48年10月1日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示 特願昭48-92293号

2. 発明の名称 キャシレンの異性化法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都保谷市泉町三丁目3番6号

電話 (0424) 22-2498 番

氏 名 (6679) 弁理士 大 坪 昌 治

(ほか 1名)

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第13行「テトラリン」を
「デカリン」と訂正する。

以 上